

⑫ 公開特許公報(A)

平4-15659

⑬ Int. Cl.⁵

G 03 G 5/147

識別記号

5 0 2

庁内整理番号

6956-2H

⑭ 公開 平成4年(1992)1月21日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 電子写真用感光体

⑯ 特 願 平2-119311

⑰ 出 願 平2(1990)5月9日

| | | |
|---------|------------|----------------------|
| ⑱ 発 明 者 | 島 和 彦 | 山梨県中巨摩郡昭和町上河東543 |
| ⑱ 発 明 者 | 鶴 田 章 一 | 山梨県中巨摩郡白根町在家塚1144-2 |
| ⑱ 発 明 者 | 吉 留 光 広 | 山梨県中巨摩郡田富町東花輪1712-18 |
| ⑱ 発 明 者 | 熊 倉 稔 | 群馬県前橋市小相木町130-4 |
| ⑱ 発 明 者 | 玉 田 正 男 | 群馬県前橋市小相木町130-4 |
| ⑲ 出 願 人 | 山梨電子工業株式会社 | 山梨県甲府市宮原町1014番地 |
| ⑲ 出 願 人 | 新電元工業株式会社 | 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 |
| ⑲ 出 願 人 | 日本原子力研究所 | 東京都千代田区内幸町2丁目2番2号 |
| ⑳ 代 理 人 | 弁理士 浅 村 皓 | 外3名 |

明 細 書

1. 発明の名称

電子写真用感光体

2. 特許請求の範囲

導電性支持体上に光導電層及び絶縁保護層を設けた電子写真用感光体において、該保護層が電荷移動剤を含有するシリケート構造体であることを特徴とする電子写真用感光体。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、電子写真用感光体に関し、更に詳しくは耐久性に富み、耐環境性に優れた電子写真用感光体に関する。

[従来の技術]

電子写真用感光体には所定の感度、電気的特性、光学特性を持っていること、さらに耐摩耗性及びクリーニング性が要求される。感光体はトナーによる現像、紙との摩擦、クリーニング部材による摩擦などによって表面が傷つき易いため、まず、耐摩耗性が要求される。

従来使用されている無機及び有機感光体表面は耐摩耗性、クリーニング性の点において問題があるため、保護層を設ける様々の方法が提案されている。この保護層形成に使用されるものには、ポリウレタン、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリエチレンなどの高分子材料がある。また、透明保護層の材料としてシランカップリング剤の加水分解物も報告されているが、この技術では、メチルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、テトラエトキシシランなどの単独、または2種以上を酸またはアルカリ触媒の添加として加水分解し、これを光導電層に塗布、乾燥して保護層を形成させている。(特公昭58-3223号)

また、保護層を特定の化学組成のパーフロアルキル基を持つシリケート構造体にする方法も最近本発明者らにより報告されている。さらに、保護層として、エポキシシラン化合物、アミノシラン化合物及びアルキルアルコキシ化合物からなる

組成物の無触媒加水分解物を含むものも最近本発明者らにより提案されている。(特開平1-200366号)

[発明が解決しようとする課題]

従来特許において、まず保護層に上記ポリウレタン、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリエチレンなどの材料を用いたものは、耐久性において充分とはいえず、特にこの種の透明保護層を設けた感光体は、温度及び湿度が変化すると画像にその影響が現れて鮮明な安定した画像が得られないという欠点がある。

また、保護層にシランカップリング剤の加水分解物を用いた方法では、耐摩耗性はあるが、感光ドラム表面を絶縁膜が単に覆っているだけであるため、光励起されたキャリアがこの保護層を移動しにくく、また帯電した表面電位を除去しにくく残留電位が上昇するという問題点がある。

本発明は、かかる従来技術の問題点を排除して耐摩耗性に優れ、残留電位を小さくさせるべく、電荷移動機構を兼ねた特定の化学構造の保護層を

ンテルル化合物、セレンヒ素化合物、硫化カドミウム、アモルファスシリコンなどの無機光導電体のほか、有機光導電体も用いることができる。光導電体においては、電荷発生層の上に電荷移動層を積層した感光体或は電荷移動層の上に電荷発生層を積層させたもの或は電荷発生層のみを設けてもよく、該電荷発生層に例えば金属フタロシアニン、アゾ系色素などの有機顔料が使用され、この電荷発生層と支持体の間に酸化アルミニウムなどの金属酸化物やポリウレタン、セルロースなどの高分子材料などを使用したバリアー層を設けてもよい。

電荷移動層の材料としては、ポリビニールカルバゾール、ポリビニリデンなどの高分子物質やヒドラゾン誘導体、オキサゾール誘導体などの物質が使用され、これらはポリメタクリレート、ポリカーボネート、ポリエステルなどの接着用材料と複合化して層を形成させてもよい。これらの光導電層の上に電荷移動剤を含んだシリケート構造体を保護層として形成させる。本発明の電荷移動

持った電子写真用感光体を提供しようとするものである。

[課題を解決するための手段]

即ち本発明者らは、感光体表面を耐摩耗性と同時に光励起キャリアの移動性の検討を重ねた結果、保護層を特定の電荷移動剤を含有したシリケート構造体にするにより、従来の問題点を解決することができたのである。

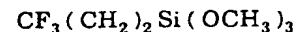
その構成は、導電性支持体上に光導電体及び絶縁保護層を設けた電子写真感光体において、該保護層が電荷移動性を備えたシリケート構造体であることを特徴とするものである。

本発明の感光体には、例えば導電性のアルミニウム、銅、ステンレス鋼などの金属性の支持体、または、プラスチックフィルム表面にアルミニウム、銅、ニッケル等の薄膜層を真空蒸着またはメッキしたもの、さらにはプラスチック材料にカーボン等の導電性粉末を混入したものからなる支持体が使用される。

導電性支持体上の光導電層には、セレン、セレ

剤を含んだシリケート構造体は、シランカップリング剤の加水分解物と電荷移動剤の混合液の脱水縮合によって形成させることができる。シランカップリング剤としては、

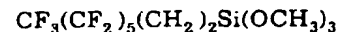
- ① $\gamma, \gamma, \text{アートリフルオロプロピル}$
トリメトキシシラン



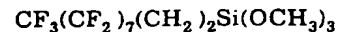
- ② ヘプタフルオロベンチル トリメトキシシラン
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

- ③ ノナフルオロヘキシル トリメトキシシラン
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

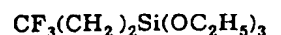
- ④ トリデカフルオロオクチル
トリメトキシシラン



- ⑤ ヘプタデカフルオロデシル
トリメトキシシラン

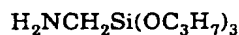


- ⑥ トリフルオロプロピル
トリエトキシシラン



- ⑦ ノナフルオロヘキシル
トリエトキシシラン
$$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$$
- ⑧ ヘンエイコサフルオロドデシル
トリメトキシシラン
$$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$$
- ⑨ トリフルオロプロピル
メチル ジメトキシシラン
$$\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{Si}}}(\text{OCH}_3)_2$$
- ⑩ ヘプタデカフルオロデシル
メチル ジメトキシシラン
$$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{Si}}}(\text{OCH}_3)_2$$
- ⑪ ノナフルオロペンタノイルオキシプロピル
トリメトキシシラン
$$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$$
- ⑫ ペンタデカフルオロ・オクタノイルオキシプロ
ピル トリメトキシシラン
$$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$$
- ⑬ ノナフルオロペンタノイルチオプロピル
トリメトキシシラン
$$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{COS}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$$
- ⑭ ペンタデカフルオロ・オクタノイルチオプロピル
トリメトキシシラン
$$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$$
- ⑮ ヘプタデカフルオロデシルチオエチル
トリメトキシシラン
$$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$$
- ⑯ γ-グリシドキシエチル プロピル
ジプロポキシシラン
$$\text{CH}_2-\overset{\text{C}_3\text{H}_7}{\underset{|}{\text{CH}}}\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$$
- ⑰ γ-グリシドキシエチル プロピル
ジブトキシシラン
$$\text{CH}_2-\overset{\text{C}_3\text{H}_7}{\underset{|}{\text{CH}}}\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$$
- ⑱ γ-グリシドキシプロピル エチル
ジメトキシシラン
$$\text{CH}_2-\overset{\text{C}_2\text{H}_5}{\underset{|}{\text{CH}}}\text{CH}_2\text{OC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$$
- ⑲ γ-グリシドキシプロピル エチル
ジエトキシシラン
$$\text{CH}_2-\overset{\text{C}_2\text{H}_5}{\underset{|}{\text{CH}}}\text{CH}_2\text{OC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$$
- ⑳ γ-グリシドキシプロピル エチル
ジプロポキシシラン
$$\text{CH}_2-\overset{\text{C}_2\text{H}_5}{\underset{|}{\text{CH}}}\text{CH}_2\text{OC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$$
- ㉑ γ-グリシドキシプロピル エチル
ジブトキシシラン
$$\text{CH}_2-\overset{\text{C}_2\text{H}_5}{\underset{|}{\text{CH}}}\text{CH}_2\text{OC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$$
- ㉒ β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル
トリメトキシシラン
$$\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$$
- ㉓ テトラメトキシシラン $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$
- ㉔ メチル トリメトキシシラン $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
- ㉕ ジメチル ジメトキシシラン $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$
- ㉖ メチル トリエトキシシラン $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
- ㉗ ジメチル ジエトキシシラン $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$
- ㉘ モノエチル トリメトキシシラン $\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
- ㉙ ジエチル ジメトキシシラン $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$
- ㉚ モノエチル トリエトキシシラン $\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
- ㉛ ジエチル ジエトキシシラン $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$
- ㉜ γ-アミノメチル トリメトキシシラン $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
- ㉝ γ-アミノメチル トリエトキシシラン $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$

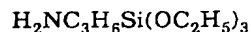
- ③④
- γ
- アミノメチル トリプロポキシシラン



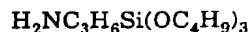
- ③⑤
- γ
- アミノプロピル トリメトキシシラン



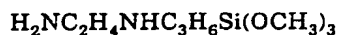
- ③⑥
- γ
- アミノプロピル トリエトキシシラン



- ③⑦
- γ
- アミノプロピル トリブトキシシラン

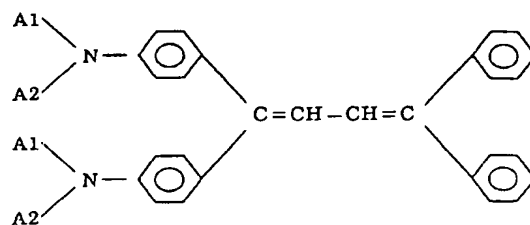


- ③⑧ N-
- β
- (アミノエチル)-
- γ
- アミノプロピル
-
- トリメトキシシラン



などのエポキシシラン、アルコキシシラン、アミノシラン、ビニルシラン、パーフロロアルキルシランがある。シランカップリング剤と一緒に使用される電荷移動剤としては、

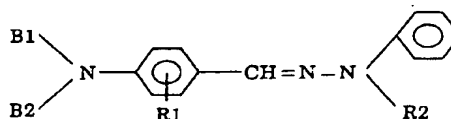
一般式



〔式中 A1~A4 はアルキル基で相互に同じであつても異なつていてもよい。〕

で表されるブタジエン化合物と、

一般式



式中 B1とB2はアルキル基、フェニル基、ベンジル基、メトキシフェニル基で相互に同じであつても異なつていてもよく、R1は水素基、アルキル基、O-R(Rは炭素原子5~10個を有する直鎖状または分岐状のアルキル基、アルケニル基、アルカジエニル基、炭素数7~10個を有するアルキル基)、R2はアルキル基、フェニル基、メトキシ基、エトキシ基、ベンジル基、メトキシフェニル基、トリル基、ナフチル基を示す。

で表されるヒドラゾン化合物がある。

本発明では、保護層中に含有される電荷移動剤の効果が期待できる添加量としては、シランカップリング剤加水分解物 100 重量部に対し、10~200 重量部が好ましい。また、塗布液調整用の溶剤としては、メチルセルソルブ、ジオキサン等のエーテル類、酢酸エチル等のエステル類、メチルエチルケトン、シクロヘキサン等のケトン類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ジクロロエタン、クロロホルム等の塩素系炭化水素が使用可能

であり、昇温使用すればアルコール等も使用可能である。これらの有機溶媒の添加量は、50~300 重量部が好ましい。この有機溶媒を加えた溶液からなる保護層を加熱硬化させる温度は 50~100 °C の範囲が可能である。また、本発明の保護層の膜厚は 0.3~20 μm 、好ましくは 0.5~10 μm が適当である。

[実施例]

以下、実施例によって本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り以下の実施例に限定されるものでない。

[実施例 1]

β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン 4.8 重量部、ジメチルジメトキシシラン 2.4 重量部、 γ,γ,γ -トリプロポプロピルトリメトキシシラン 2.4 重量部、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン 2.4 重量部を混合し、これに水 1.2 重量部を加えて攪はんしながら加水分解反応させ、ついでこれにメチルセルソルブ 100 重量部中に溶解した P-ジエチルアミノベンズアルデヒド

ー(ジフェニルヒドラゾン)50重量部を加えて保護層形成用塗布液を調整した。

次にアルミニウム支持体上に有機化合物を設けた公知の電子写真用感光体上に前記保護層形成用塗布液を塗布し、これを100°C2時間加熱し透明な耐摩耗性保護層を形成させた。この保護層の厚さは1.5 μ mであった。保護層の感光体に対する接着性をセロハンテープで剥離試験した結果、全く剥離した部分は認められなかった。また、鉛筆硬度法により保護層の硬度を調べ8Hであった。

次に200サイクルの帯電、除電を繰り返し200サイクル後の残留電位を測定したところ、60Vであった。さらに、公知の方法で帯電、露光、現像、転写及びクリーニングからなる電子写真法に適用した結果、通常の保護層を設けていない感光体は6万枚で白スジ、黒スジが発生してしまうが本発明の感光体は10万枚の複写後画像の乱れもなく良質な画質のコピーが得られた。

[実施例2]

γ -グリシドキシエチルプロピルジプロキシシラ

後も画像の乱れもなく良質のものが得られた。

[実施例3]

γ -グリシドキシエチルプロピルジエトキシシラン30重量部、モノメチルトリエトキシシラン12重量部、アミノメチルトリプロポキシシラン12重量部、水10重量部の混合物を撹はんしながら加水分解反応させた。反応後メチルセルソルブ150重量部中に溶解したP-ジエチルアミノベンズアルデヒド(ジフェニルヒドラゾン)20重量部を加えた保護層形成用塗布液を調整した。アルミニウム支持体上に有機化合物を設けた公知の電子写真用感光体上に前記の保護層形成用塗布液を塗布し、これを80°C10時間加熱し透明な耐摩耗性保護層を形成させた。この保護層の厚さは2.0 μ mであった。次に帯電、除電を行いオゾン雰囲気中で放置した結果、連続48時間でも画像に何の乱れもなく良質なコピーが得られた。次に実施例1と同様に電子写真法に適用した結果、10万枚の複写後も画像の乱れもなく良質な画質のコピーが得られた。

[比較例1]

ン5重量部、アミノメチルトリメトキシシラン10重量部、1H,1H,2H,2H-パーフルオロオクチルトリメトキシシラン5重量部、水5重量部の混合物を撹はんしながら加水分解反応させた。反応後クロロホルム100重量部中に溶解した1,1-ビス(P-ジメチルアミノフェニル)-4,4'-ジフェニル-1,3-ブタジエン30重量部とP-ジベンジルアミノ-O-メチルベンズアルデヒド(ジフェニルヒドラゾン)70重量部を加えて保護層形成用塗布液を調整した。

アルミニウム支持体上にセレン蒸着層を設けた公知の感光体上に上記の溶液を塗布し、これを50°C24時間加熱し保護層を形成させた。この保護層の鉛筆硬度による硬度は8Hであった。また、この保護層の厚さは1.0 μ mであった。次に200サイクルの帯電、除電を繰り返し残留電位を測定したところ40Vであった。さらに公知の電子写真法に適用した結果、低温低湿下において通常の保護層を設けていない感光体は2万枚で白スジ、黒スジが発生してしまうが、本発明の感光体は5万枚の複写

ポリメチルメタクリレート(PMMA)40容量部をテトラヒドロフラン(THF)100容量部でよく撹はんしながら溶解させた。これに β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン10容量部を加えてよく混合し、溶液を調整した。アルミニウム支持体上にSe蒸着層を設けた公知の感光体上に上記の溶液を塗布し、これを50°Cで24時間加熱し透明な1 μ mの保護層を形成させた。この感光体を200サイクルの帯電、除電を繰り返し残留電位を測定したところ200Vであった。さらに公知の電子写真法に適用した結果、1万枚の複写後白地部にカブリが発生し、感光体表面にギズが入り、ギズが入った部分が画像上黒スジとなって現れた。

[比較例2]

β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン4.8重量部、ジメチルジメトキシシラン2.4重量部、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン2.4容量部、これに水1.2容量部加えて、ついでこれにエタノール50容量部加えて保護層形成

用途布液を調整した。次に、アルミニウム支持体上に有機化合物を設けた公知の電子写真用感光体上に前記の保護層形成用途布液を塗布し、これを100°C 2時間加熱し透明な保護層を形成させた。この保護層の厚さは1 μ mであった。次に、200サイクルの帯電、除電を繰り返し残留電位を測定したところ120 Vであった。

さらに公知の電子写真法に適用した結果、1万枚後の複写後画像濃度の低下が発生した。

[発明の効果]

前述の実施例からもわかるように、本発明によって形成される保護層によって得られる電子写真用感光体には次のような効果及び利点がある。

(1) 従来、感光体表面に絶縁保護膜を設けると、光励起されたキャリアが保護層中を移動しにくく、残留電位の上昇をもたらす、画像上白地のカブリ、濃度低下が生じたが、本発明の表面保護層を設けると、残留電位の上昇がなく、保護層を設けたことから電子写真特性に影響をもたらすことはない。

(2) ブレードクリーニング等で研磨した場合、保護層をもたない従来感光体では、そのキズは画像上にスジとして現れたが、本発明の表面保護層を設けることにより帯電圧の部分的変化を防ぎ、このクリーニングの影響を何ら受けない感光体を得ることが可能である。

従って、本発明は紙との摩擦、クリーニング部材による摩耗を防ぎ、画像品質に優れ高解像力を維持させるというすぐれた効果を奏するものである。そして、本発明の感光体は、高温高湿下、低温低湿下における連続複写に十分耐えるものであって極めて有用である。

代理人 浅 村 皓